



⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (03)

(5,000円)

昭和55年7月2日

特許庁長官 宮 田 英 彦 殿

1 発明の名称 アンモニアを分解する方法

2 発明者 神尾川原 隆夫 氏

住 所 神奈川県横浜市磯子区磯子1丁目4番2号
氏 名 宮 田 英 彦

3 特許出願人 住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番2号

氏 名 (代表) 三菱化成工業株式会社
代表取締役 篠 島 秀 雄

4 代理人 平 108

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番2号 三菱化成工業株式会社内
氏 名 (代表) 水 田 昌 雄

5 添付書類の目録

① 明細書 1通 ② 特許請求の範囲 1通 ③ 発明の概要 1通 ④ 48 頁

①特開昭 50-53285

③公開日 昭50.(1975) 5.12

②特願昭 48-102932

②出願日 昭48.(1973) 9.12

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6335 41

⑤日本分類

14 D12

⑥Int.Cl³

C01B 1/04

明 細 書

1 発明の名称
アンモニアを分解する方法

2. 特許請求の範囲

アンモニアと酸素を含む混合ガスを、ルチウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガンを担持した担体からなる担体と反応させ、次いで酸化パラジウム担体と反応させることを特徴とする、アンモニアを酸素に分解する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アンモニアを酸素に分解する方法に関するものであり、特に、排ガス中のアンモニアを効率的に除去する方法に関するものである。

工業装置や自動車等の排ガス中にはアンモニアが含まれている場合がしばしばあり、アンモニアの大気中への放出は作業環境の悪化、ひいては大気汚染の原因となるので、これら排ガスからのアンモニアの除去は大きな問題である。

しかし、排ガス中のアンモニアの含有量が比較的多い場合には、例えば希硫酸を用いた吸収法等が適用できるが、比較的少ない場合で、しかも排ガスの流量が大である場合には、従来の効率的にアンモニアを除去するための適切な方法がなかった。即ち、物理吸収法では、排ガスの流量が問題であり、また、モレキュラーシーブによる吸着法も再生のための工程の複雑化を来す等の欠点があり、且つこれらの方法は複製コストが高くなるのである。これらの方法以外にアンモニアを効率的に分解して酸素とする方法も従来には知られていない。しかし、従来の方法では分解の温度で30、40、等の有害物質の生成が多く、実用上無害化方法としては不十分であった。

本発明者は上記事情に鑑み、排ガス中のアンモニアを効率的に酸素に分解する方法につき研究を重ねた結果、特定条件下で、特定触媒を用いて無害処理することにより、NOxの生成を抑え、アンモニアを容易に分解し、排ガスを

無害化できるとを見出し、本発明の課題とした。即ち、本発明の要旨とするところは、アンモニアと酸素を含む混合ガスを、ルテニウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガン触媒から選ばれた1種以上の触媒と加熱させ、次いで酸化バナジウム触媒と反応させることを特徴とする、アンモニアを無害に分解する方法に存する。

次に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明では、アンモニア含有ガスを先ず第一級でルテニウム、パラジウム、イリジウム及び酸化マンガンから選ばれた1種以上の触媒と反応させアンモニアの大部分を無害にまで分解させる。この際のアンモニアガス中の酸化触媒は、アンモニア/モルに対して10倍モル以上、特に100倍モル以上であるのが好ましい。

第一級反応に供給されるアンモニアと酸素との混合ガスは、既に無害のような不活性ガスで希釈されているもよい。ここで不活性ガスとは、アンモニアの酸化反応に関与しないガスを意味

幾化させることができる。この組成比率は空燃比(φ)、温度等を定めることにより適宜行なわれる。

また、第一級及び第二級反応の温度は150〜500℃、好ましくは250〜350℃である。150℃以下では酸化反応が殆ど、500℃以上では多量のNOxが生成するので好ましくない。通常は第一級、第二級反応とも同一温度で行なわれる。φVとしては通常第一級、第二級とも10000〜40000 hr⁻¹、好ましくは100000〜400000 hr⁻¹が適当である。

以上のように本発明の知見によれば、触媒として酸化バナジウムを使用した場合にはNOx生成量が少なく、また、ルテニウム、パラジウム、イリジウム又は酸化マンガンを使用した場合にはH₂O量は少ないが、NOx量が比較的高い値を示すといった欠点があるが、本発明の二級触媒を使用することによりNOx及びH₂Oの発生を抑え、効率的にアンモニアをH₂にまで分解することができる。

特開 昭50-63295(2)

する。実際上本発明の方法はアンモニア、酸素及び不活性ガスからなる混合ガスであつてアンモニアが全ガス量のうち1重量%以下であり、且つ酸素が全ガス量のうち1〜3重量%であるようなガスに適用するのに適している。混合ガス中のアンモニア及び酸素のモル比が本発明のモル比と一致している場合には、その混合ガスはそのまま本発明の処理に適用することができる。例えばある種の触媒から排出されるガスは空気中にアンモニアが1%以下例えは1000〜10000 ppm程度含まれているものであり、このガスに対してはそのまま本発明の無害化を適用することができる。この第一級反応を通したガス中には副生NOxが含まれているので、これを次いで第二級において酸化バナジウム触媒と反応させNOxを更に分解してH₂とする。第一級反応完了後、第二級反応に送られるガス中のH₂/NOx 組成比率は通常1.0〜3.0、好ましくは1.0〜2.0であり、特にH₂/NOx = 1.5で最大のアンモニア及びNOx除去率を

本発明の触媒は通常担体に担持させて使用するのが好ましい。

担体としてはアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ケイソウ土等いずれでもよく特に限定されない。これら担体に担持させる触媒の組成成分の量は担体に対してルテニウム、パラジウム、イリジウムの場合、通常0.01〜3重量%であり、酸化マンガン、酸化バナジウムの場合、通常0.1〜10重量%、好ましくは1〜3重量%である。担体の形状はハニカム状、球状、ペレット状又はその変形品等いずれでもよい。

このような担体は、例えば担体と触媒を溶剤溶液中に混合して攪拌し、乾燥後、水溶液中で還元することにより製造することができる。また、担体触媒は、例えば、酸化マンガンの場合、担体を硝酸マンガンの溶液に含浸し、乾燥後、高温空気中で焼成することにより製造することができる。

以上詳述したように本発明の方法によれば、NOx及びH₂Oの生成を抑えながら効率的にアンモ

ス中のアンモニアを酸素と水に燃焼させ、排ガスを減量化できるので、大気汚染防止上、極めて有用である。

以下、本発明を実施例によつて更に具体的に説明するが、本発明はその範囲で限定されない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

例、反応器からの出口ガス中のアンモニア量は検知器で検出し、炭中和測定法で、 NO_x 量はガスクロマトグラフ法にて、 NO_x 量は島津製作所製の 0.5-20/型化学発光式 NO_x メータで分析した。

また、 NH_3 分解率は次式に従つて算出した。

$$\text{NH}_3\text{分解率}(\%) = \frac{\text{NH}_3(\text{入口}) - (\text{NH}_3(\text{出口}) + \text{NO}_x(\text{出口}))}{\text{NH}_3(\text{入口})} \times 100$$

実施例 1

近江化学社製アルミナ（ Al_2O_3 ）1.5g 量と、0.04g の酸化イリジウムを含む 20g の水溶液中に溶解して、4 時間混合させて、溶液が均一な状態で、次に水溶液

特開 昭 50-53285(公)

中で 100、200、300 及び 400℃ で各 1 時間還元することにより約 0.2g 量のイリジウム担持ノールミナ触媒を得た。

次に上記アルミナ担持 20g 量と、6.0/7 の五酸化バナジウムを 1.476g のシュウ酸と共に溶した水溶液 20g 量に 1 時間混合し、溶液が均一な状態で 1 時間乾燥させ、次に空気流中で 400℃ にて 1 時間焼成分解することにより、均質的な 5/5 重量比酸化バナジウム担持ノールミナ触媒を得た。

上記触媒により二酸化窒素を有する反応物を形成し、ガス入口部より流量 200 L/hr にて、その担持/配装の条件下でガスを流入させた。反応器の出口ガスを捕集、分析し、触媒の活性を求めたところ次の通りであった。

実施例 2

実施例 1 で用いたと同じアルミナ担持 20g 量と、硝酸マンガン水溶液に 3 時間混合し、溶液が均一な状態で、空気流中で 400℃、1 時間焼成分解し、炭/炭担持としての 5 重量比酸化

マンガン担持ノールミナ触媒を得た。

第 2 級触媒として実施例 1 で用いたと同じ 5 重量比酸化バナジウム担持ノールミナ触媒にて反応物を形成した。ガス入口部より流量 200 L/hr にて、その担持/配装の条件下で流したところその結果は次の通りであった。

特選 電話-83298(内)

実験例	第1 炭層燃焼 (H.V.)	第2 炭層燃焼 (H.V.)	NH ₃ (入口) (ppm)	反応温度 (℃)	出口ガス組成 (ppm)			NH ₃ 分解率 (%)
					NO _x	NO ₂	H ₂ O	
1	0.375kg/7~44.0 ₂ (20,000hr ⁻¹)	1.25kg/7~44.0 ₂ (10,000hr ⁻¹)	1000	270	142	17	130	99.4
			2000	"	107	12	80	99.4
			1000	"	71	12	80	99.5
2	2.5kg/7~44.0 ₂ (10,000hr ⁻¹)	1.25kg/7~44.0 ₂ (20,000hr ⁻¹)	1000	300	121	28	130	99.2
			2000	"	38	"	140	99.1
			1000	"	13	"	130	99.2

6 前記以外の代理人

(1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

代表 (印) 長谷川

住所 全上

代表 (印) 横倉 康 男

住所

代表

代表

代表

Partial translation of Japanese patent provisional publication

No. 50-53295

Publication date: May 12, 1975

Application No. 48-102932

Filing date: September 12, 1973

What is claimed is:

A method of decomposing ammonia into nitrogen, which comprises contacting a mixed gas containing ammonia and oxygen with one or more kinds of catalysts selected from ruthenium, palladium, iridium, and manganese oxide catalysts and, then, contacting with a vanadium oxide catalyst.

(Page 2, left down column, lines 12-20)

There is a problem that, when vanadium oxide is used as a catalyst, a value of N_2O as a byproduct is high and, when ruthenium, palladium, iridium or manganese oxide is used, a N_2O amount is small, but a NO_x amount is relatively high. However, by using a two-stage catalyst layer of the present invention, production of NO_x and N_2O as a byproduct can be suppressed, and ammonia can be effectively decomposed into N_2 .

(Page 2, right down column, lines 3-11)

Examples of a carrier, include, but not limited to, any of alumina, silica, silica-alumina, diatomaceous earth and the like. An amount of a metal component of a catalyst to be

carried on these carriers, is usually 0.01 to 2% by weight relative to the carrier in the case of ruthenium, palladium or iridium, and is usually 0.1 to 30% by weight, preferably 1 to 20% by weight in the case of manganese oxide or vanadium oxide.

As a shape of the carrier, any of a honeycomb shape, a spherical shape, a pellet shape and its similar shape may be used.